Über die Synthese des 5,5'-Bis-[α-naphthyl]-binaphthyl-(1,1')

von

Joachim Schmidt

aus Kirchen/Sieg

Über die Synthese
des
5,5'-Bis-[α-naphthyl]-binaphthyl-(1,1')

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

J o a c h i m S c h m i d t
aus
Kirchen/Sieg

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16 . Mai 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1958 bis Juli 1961 im Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Herrn Professor Dr. E. Buchta danke ich aufrichtig für die wertvollen Anregungen und die hilfreiche Unterstützung, die er mir im Verlauf dieser Arbeit zuteil werden ließ.

In Dankbarkeit
meinen lieben Eltern
gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0066

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A. Allgemeiner Teil — Seite

Die Reihe der Rylene..... 1
Darstellung und Oxydation des
1,2,3,4,1',2',3',4'-Octahydro-binaphthyl-(1,1')..... 5
Synthese des 5,5'-Dioxo-5,6,7,8,5',6',7',8'-
octahydro-binaphthyl-(1,1'), ausgehend von der
Biphenyl-2,2'-diessigsäure..... 7
Darstellung der Biphenyl-2,2'-dibuttersäure
auf zwei anderen Wegen..... 15
Strukturbeweis des 5,5'-Dioxo-5,6,7,8,5',6',7',8'-
octahydro-binaphthyl-(1,1')..... 17
5,5'-Bis-[α-naphthyl]-binaphthyl-(1,1')..... 18

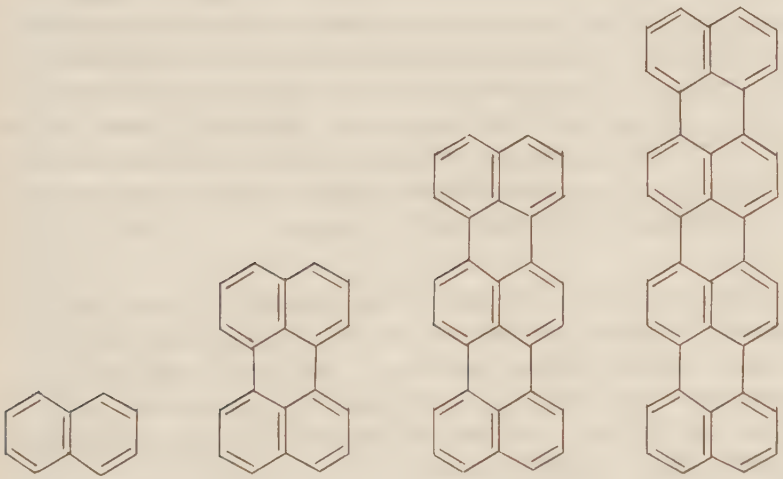
B. Experimenteller Teil

1,2,3,4,1',2',3',4'-Octahydro-binaphthyl-(1,1') (XV)..... 21
Chromsäure-Oxydation des
1,2,3,4,1',2',3',4'-Octahydro-binaphthyl-(1,1') (XV)..... 22
Biphenyl-2,2'-diessigsäure (XVIa)..... 23
Biphenyl-2,2'-diessigsäure-dimethylester (XVIb)..... 23
2,2'-Bis-[ß-hydroxyäthyl]-biphenyl (XVII)..... 24
2,2'-Bis-[ß-bromäthyl]-biphenyl (XVIII)..... 24
2,2'-Bis-[ß-hydroxyäthyl]-biphenyl-ditosylat (XXI)..... 25
2,2'-Bis-[ß-jodäthyl]-biphenyl (XXII)..... 25
4,5,6,7-Dibenzo-cyclonona-4,6-dien-
dicarbonsäure-(1,1) (XXIII)..... 26
4,5,6,7-Dibenzo-cyclonona-4,6-dien-
carbonsäure-(1) (XXIV)..... 26
2,2'-Bis-[γ,γ'-dicarbäthoxy-propyl]-biphenyl (XIXa)..... 27

Biphenyl-2,2′-dibuttersäure-dimethylester (XXX)..... 28
Biphenyl-2,2′-dibuttersäure (XX)..... 29
5,5′-Dioxo-5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-octahydro-
binaphthyl-(1,1′) (VIII)..... 29
Dioxim von VIII..... 30
Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon von VIII..... 30
2,2′-Bis-[ß-cyanoäthyl]-biphenyl (XXVII) (roh)..... 31
Biphenyl-2,2′-dipropionsäure (XXVIIIa)..... 31
Biphenyl-2,2′-dipropionsäure-dimethylester (XXVIIIb).... 32
2,2′-Bis-[γ-hydroxypropyl]-biphenyl (XXXI)..... 32
Biphenyl-2,2′-dibuttersäure (XX)..... 33
Biphenyl-2,2′-dipropionsäure-dichlorid (XXXII)..... 35
Biphenyl-2,2′-dibuttersäure-diäthylester (XXXIII)..... 35
Biphenyl-2,2′-dibuttersäure (XX)..... 36
5,5′-Dihydroxy-5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-octahydro-
binaphthyl-(1,1′) (XXXIV)..... 36
7,8,7′,8′-Tetrahydro-binaphthyl-(1,1′) (XXXV)..... 37
1,1′-Binaphthyl (XXXVI)..... 37
5,5′-Bis-[α-naphthyl]-7,8,7′,8′-tetrahydro-
binaphthyl-(1,1′) (X)..... 38
5,5′-Bis-[α-naphthyl]-binaphthyl-(1,1′) (XI)..... 39

A. ALLGEMEINER TEIL

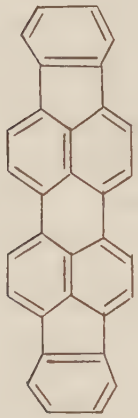
Seit der Synthese des Perylens (II) durch R. SCHOLL, CHR. SEER und R. WEITZENBÖCK [1] im Jahre 1910 ist das zweite Glied einer vom Naphthalin (I) abgeleiteten homologen Reihe bekannt. Diese peri-kondensierten Naphthaline $C_{10n}H_{4n+4}$ werden nach einem Vorschlag von E. CLAR [2] auch als Rylene bezeichnet. Die später dargestellten beiden nächsten Glieder erhielten demnach die Namen Terrylen (III) und Quaterrylen (IV).



I II III IV

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2202 (1910)
2) Chem. Ber. 81, 52 (1948)

E. CLAR [2] veröffentlichte im Jahre 1948 je eine Synthese der Kohlenwasserstoffe III und IV. Diese Ergebnisse wurden jedoch von A. ZINKE, L. PACK und R. OTT [3], die diese Synthesen nacharbeiteten, widerlegt. So identifizierten sie den damals als Quaterrylen bezeichneten Kohlenwasserstoff mit dem schon lange bekannten Periflanthen (V).



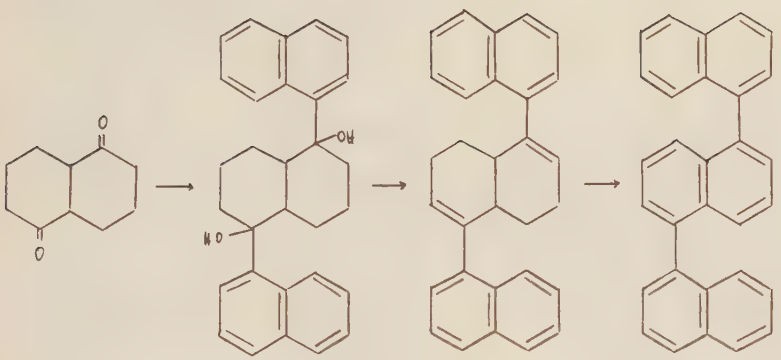
V

In einer späteren Arbeit beschrieben A. ZINKE, H. NUSSMÜLLER und R. OTT [4] ihrerseits eine Quaterrylen-Synthese. Dagegen konnten E. CLAR, W. KELLY und R. M. LAIRD [5] wieder beweisen, daß dieses "Quaterrylen" identisch ist mit dem von ihnen nun auf eindeutige Weise synthetisierten Terrylen.
Gleichzeitig beschrieben die Autoren eine Bildungsweise des Quaterrylens, das sie durch Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze von Perylen erhalten hatten. Zwei Jahre später bestätigten E. CLAR und J. C. SPEAKMAN [6] die Struktur ihres Terrylens und Quaterrylens durch röntgenographische Untersuchungen.

Im hiesigen Institut führten E. BUCHTA, H. VATES und H. KNOPP [7] eine Synthese des Terrylens durch, die in eindeutiger und durchsichtiger Weise - ausgehend vom Dekalindion-(1,5) - über das 1,5-Di-[α-naphthyl]-naphthalin (VI) verlief, in dem die drei Naphthalinkerne bereits entsprechend miteinander verknüpft sind.

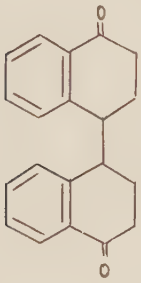
---

3) Mh. Chem. 82, 384 (1951)
4) Mh. Chem. 86, 853 (1955)
5) Mh. Chem. 87, 391 (1956)
6) J. chem. Soc. [London] 1958, 2492
7) Chem. Ber. 91, 228 (1958)

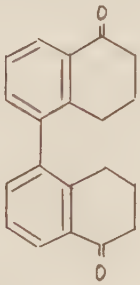


VI

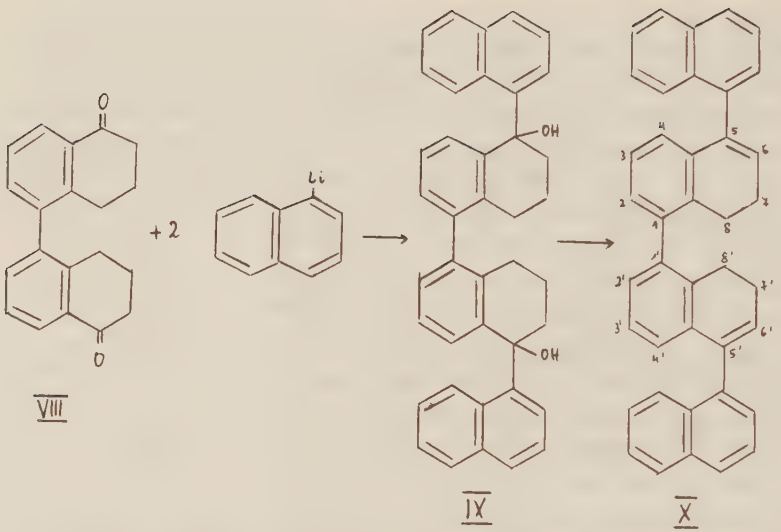
Wir stellten uns die Aufgabe, ebenso einfache und definierte Vorstufen für spätere Quaterrylen-Synthesen darzustellen. Als Schlüsselsubstanzen halten wir die beiden in der Literatur bisher noch nicht beschriebenen Diketone, das 4,4′-Dioxo-1,2,3,4,1′,2′,3′,4′-octahydro-binaphthyl-(1,1′) (VII) und das 5,5′-Dioxo-5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-octahydro-binaphthyl-(1,1′) (VIII), für geeignet (Formelübersicht Seite 4).



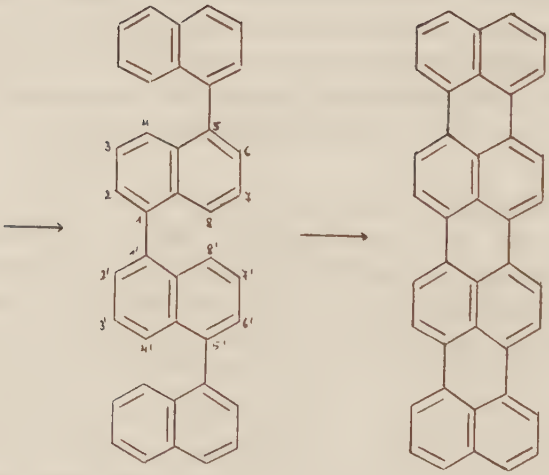
VII



VIII

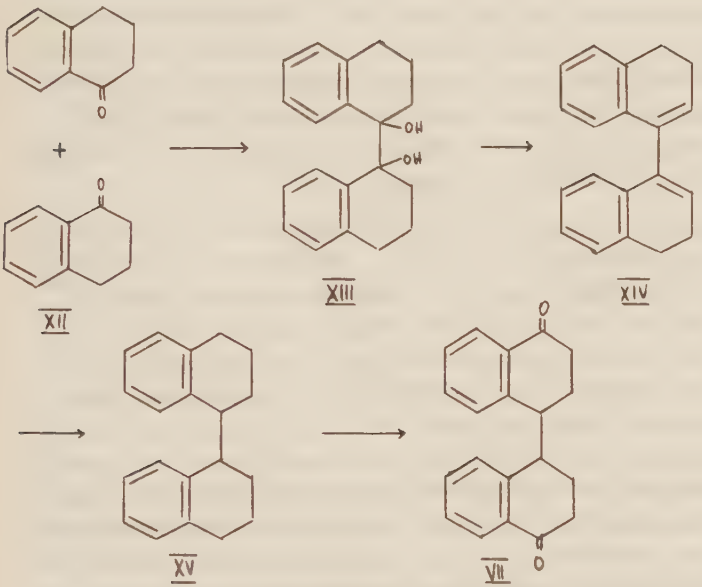


VIII IX X



XI IV

Zunächst versuchten wir die Darstellung des Diketons VII auf folgendem Weg:



Das durch Friedel-Crafts`sche Reaktion aus Benzol und γ-Butyrolacton nach R. J. ARNOLD, J. S. BUCKLEY und J. RICHTER [8] gut zugängliche α-Tetralon (XII) wurde über das Pinakon XIII durch Wasserabspaltung in das 3,4,3',4'-Tetrahydro-binaphthyl-(1,1') (XIV) übergeführt, das erstmals F. BERGMANN, H. E. ESCHNAZI und M. NEEMAN [9] beschrieben. Beide Reaktionen - die Reduktion von XII mit amalgamiertem Aluminium und die folgende Wasserabspaltung mit einem Eisessig/Acetanhydrid-Gemisch - lassen sich in einem Ansatz ohne Isolierung des Pinakons durchführen.

---

8) J. Amer. chem. Soc. 69, 2322 (1947)
9) J. org. Chemistry 8, 179 (1943)

Das 1,2,3,4,1',2',3',4'-Octahydro-binaphthyl-(1,1') (XV) wurde von C. D. NENITZESCU und M. AVRAM [10] beschrieben, die es bei der Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthyl-(1)-magnesiumbromid mit α-Tetralon in geringer Menge als Nebenprodukt erhielten. Die Autoren nehmen an, daß es dabei durch eine Wurtz-Synthese des verwendeten 1-Brom-tetralins entsteht und geben einen Schmelzpunkt von 83° an.

Wir erhielten XV durch katalytische Hydrierung von XIV mit $Pd/SrCO_3$ in Tetrahydrofuran.

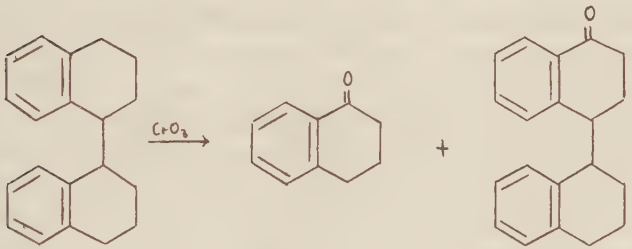
Die Oxydation von XV zum 4,4'-Dioxo-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro-binaphthyl-(1,1') (VII) versuchten wir mit einer Lösung von Chromsäureanhydrid in Tetrachlorkohlenstoff. Wir hielten uns an eine von W. TREIBS und H. SCHMIDT [11] für ähnlich gebaute Kohlenwasserstoffe angegebene Vorschrift und ließen unter Eiskühlung die Oxydationslösung zu der gleichen Gewichtsmenge des in Acetanhydrid gelösten Kohlenwasserstoffes zutropfen. Die Reaktion verlief aber fast ausschließlich in einer unerwünschten Richtung. Bei der Hochvakuumdestillation des nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Öles erhielten wir α-Tetralon, dessen Menge etwa der Hälfte des eingesetzten Kohlenwasserstoffes XV entsprach. Das α-Tetralon wurde durch Fällung als 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 254° und durch dessen Analyse identifiziert. Änderung der Reaktionsbedingungen, wie mehrstündiges Erhitzen im Ölbad, bewirkte nur, daß noch mehr α-Tetralon erhalten wurde.

Die äthanolische Lösung des harzigen Destillationsrückstandes ergab mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin eine Fällung. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pyridin/Äthanol (1:1) erhielten wir eine geringe Menge roter Kristalle, deren Analysenwerte darauf deuten, daß nur an einem hydrierten Ring eine Methylengruppe zur Ketogruppe

---

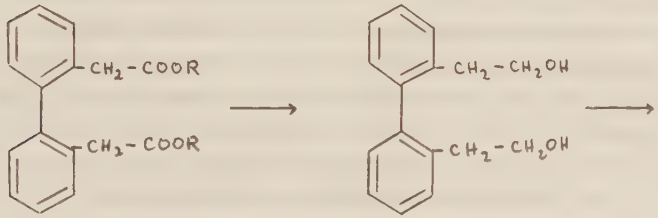
10) J. Amer. chem. Soc. 72, 3486 (1950)
11) Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 459 (1928)

oxydiert wurde, es sich also wahrscheinlich um das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 4-[1,2,3,4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-tetralons-(1) handelt.



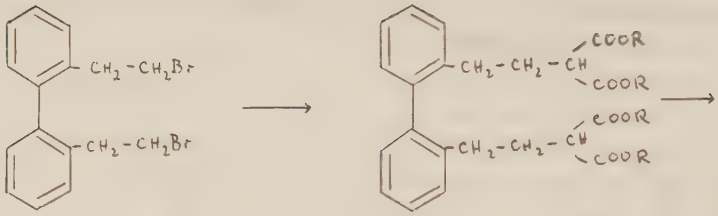
XV XII

Da die Versuche zur Synthese des Diketons VII nicht den erhofften Erfolg brachten, wandten wir uns dem Aufbau des 5,5'-Dioxo-5,6,7,8,5',6',7',8'-octahydro-binaphthyls-(1,1') (VIII) zu. Als Ausgangsmaterial diente das 2,2'-Bis-cyano-methyl-biphenyl, welches über die Biphenyl-2,2'-diessig-säure (XVIa) auf dem in der folgenden Formelübersicht skizzierten Weg in VIII übergeführt wurde.



XVI a: R = H
XVI b: R = CH_3

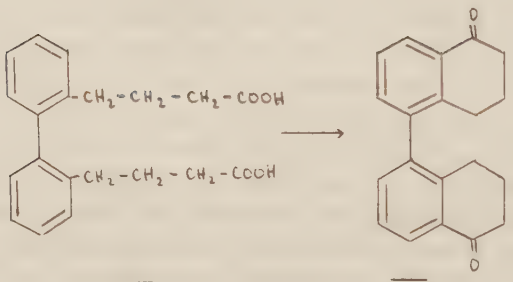
XVII



XVIII

XIX a: R = C_2H_5

XIX b: R = H



XX

VIII

Die Dicarbonsäure XVIa wurde in der Literatur schon mehrmals beschrieben. Zuerst erhielten sie J. KENNER und E. G. TURNER [12] über das entsprechende Diamid, das sie durch Lösen des Dinitrils in konz. Schwefelsäure in der Kälte in schlechter Ausbeute erhalten hatten. Dieses Diamid verseiften sie dann mit 10-proz. wässriger Kalilauge und erhielten eine Säure vom Schmelzpunkt 152°. R. WEITZENBÖCK [13] stellte XVIa aus dem Dinitril her durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 130-140°. Den Schmelzpunkt gibt er mit 154° an.

---

12) J. chem. Soc. [London] 99, 2110 (1911)

13) Mh. Chem. 34, 218 (1913)

T. B. SMITH und C. W. MUTH [14] erhielten die Biphenyl-2,2'-diessigsäure in geringer Ausbeute durch Anwendung der Arndt-Eistert-Synthese auf Diphensäure und fanden einen Schmelzpunkt von 149-152°.

Bei unserem ersten Versuch, bei dem wir das Dinitril in 55-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzten, erhielten wir eine Säure, die nach ihrem Schmelzpunkt von 152° und ihren Analysenwerten identisch war mit der von den oben erwähnten Autoren erhaltenen Säure. Diese Reaktion konnte aber überraschenderweise nicht reproduziert werden, wir erhielten bei allen weiteren Versuchen nur eine Säure vom Schmelzpunkt 173°. In ihren sonstigen Eigenschaften stimmen die Säuren überein. Beim Beobachten des Schmelzvorganges kann man feststellen, daß die niedriger schmelzende Säure oberhalb ihres Schmelzpunktes wieder kristallisiert, um dann bei 173° erneut zu schmelzen. Daß dieser Unterschied nicht auf Anhydridbildung oder sonstigen tiefgreifenden Moleküländerungen beruht, konnte durch die Elementaranalyse ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich liegen hier polymorphe Formen vor (s.S. 13).

Am besten ließ sich die Verseifung durchführen durch Verwendung von konz. Salzsäure, der so viel Eisessig zugesetzt wurde, daß sich das Dinitril in der Hitze völlig löste.

Die Überführung von XVIa in den Biphenyl-2,2'-diessigsäure-dimethylester (XVIb) geschah in der üblichen Weise.

Durch Lithiumalanat-Reduktion erhielten wir daraus das 2,2'-Bis-[ß-hydroxyäthyl]-biphenyl (XVII), das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 89,5 - 90,5° schmilzt.

Zur Darstellung des 2,2'-Bis-[ß-bromäthyl]-biphenyls (XVIII) arbeiteten wir zuerst mit Phosphortribromid in Benzol. Bei der Hochvakuumdestillation ging nur eine sehr

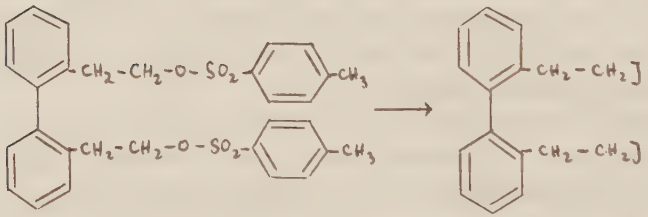
---

[14] Proc. W. Va. Acad. Sci. 25, 42 (1952)

kleine Menge bromhaltiger Substanz über; der Kolbenrückstand zersetzte sich unter Bildung von Phosphorwasserstoff, der sich bei Luftzutritt entzündete.

Ein besseres Ergebnis brachte die Anwendung von 48-proz. Bromwasserstoffsäure [15]. Bei der Hochvakuumdestillation wurde aber, wie aus den Analysenwerten des erhaltenen Öles zu ersehen war, ein Teil des Broms als Bromwasserstoff abgespalten.

Da auf diese Weise vorläufig keine reine Dibromverbindung zu gewinnen war, stellten wir das entsprechende Dijodid XXII her, das wir mit Malonester umsetzen wollten. Zum Dijodid kamen wir über das 2,2'-Bis-[ß-hydroxyäthyl]-biphenyl-ditosylat (XXI), das in acetonischer Lösung mit Natriumjodid umgesetzt wurde.



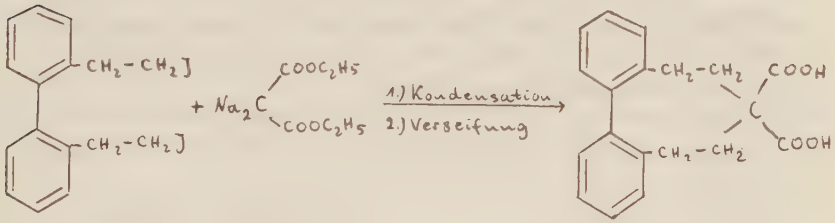
XXI XXII

Während so das Dijodid gleich in schönen Kristallen vom Schmp. 93-94° erhalten wurde, kristallisierte das oben erwähnte Dibromid XVIII erst nach mehrwöchigem Stehenlassen im Kühlschrank. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die reine Verbindung bei 48°.

---

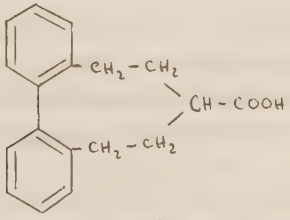
15) Vgl. C. W. MUTH, W. SUNG und Z. B. PAPANATAIOU, J. Amer. chem. Soc. 77, 3393 (1955)

Die Malonester-Synthese versuchten wir zuerst mit dem Dijodid unter Verwendung von Xylol als Lösungsmittel. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; bei der Aufarbeitung zeigte sich aber, daß sich das nicht umgesetzte Dijodid bei der Hochvakuumdestillation nicht vom Reaktionsprodukt abtrennen ließ, außerdem trat bei den notwendigen hohen Temperaturen teilweise Zersetzung ein.
Das gesamte Destillat wurde deshalb gleich mit methanolischer Kalilauge verseift. Dabei wurde ein zähes Öl erhalten, das nur zum Teil kristallisierte. Die Analysenwerte des kristallisierten Anteiles stimmen auf die 4,5,6,7-Dibenzo-cyclonona-4,6-dien-dicarbonsäure-(1,1) (XXIII), die nach einer Perkin`schen Reaktion [16] entstanden sein mußte.



XXII XXIII

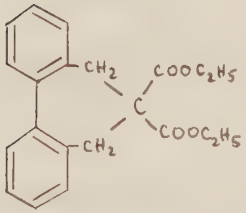
Durch Erhitzen auf 180° decarboxylierte die Dicarbonsäure XXIII. Die Analysenwerte stimmen etwa auf die 4,5,6,7-Dibenzo-cyclonona-4,6-dien-carbonsäure-(1) (XXIV).



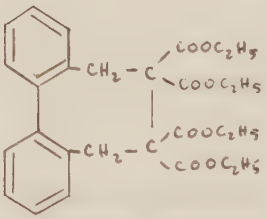
XXIV

16) W. H. PERKIN jun., J. chem. Soc. [London] 53, 1 (1888)

Die Anwendung der Perkin'schen Reaktion auf 2,2'-Biphenyl-Derivate wurde schon von J. KENNER [17] untersucht. Er erhielt aus 2,2'-Bis-brommethyl-biphenyl das entsprechende Cycloheptadienderivat, den 3,4,5,6-Dibenzo-cyclohepta-3,5-dien-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (XXV). Die Tendenz zur Bildung des Siebenring-Systems ist hier schon bedeutend größer als bei der von R. HAWORTH und W. H. PERKIN [18] untersuchten Reaktion des Hexamethylendibromids, das nur zu einem kleinen Teil zum Cycloheptanderivat umgesetzt werden konnte. In neuerer Zeit versuchten G. H. BEAVEN und Mitarbb. [19] auf ähnliche Weise acht-, neun- und mehrgliedrige Ringsysteme aufzubauen. Sie gingen ebenfalls vom 2,2'-Bis-brommethyl-biphenyl aus, das sie mit dem Dinatriumsalz des Äthan-tetracarbonsäure-(1,1,2,2)-tetraäthylesters umsetzten. Sie erhielten in guter Ausbeute den 4,5,6,7-Dibenzo-cycloocta-4,6-dien-tetracarbonsäure-(1,1,2,2)-tetraäthylester (XXVI).



XXV



XXVI

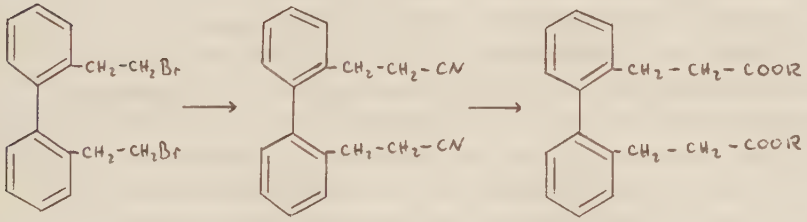
Dagegen gelang es ihnen nicht, mit Propan-tetracarbonsäure-(1,1,3,3)-tetraäthylester ein neungliedriges Ringsystem zu synthetisieren. Die Kondensation führte zur Spaltung des aliphatischen Esters und ergab das siebengliedrige System XXV.

---

17) J. chem. Soc. [London] 103, 613 (1913)
18) J. chem. Soc. [London] 65, 96 (1894)
19) J. org. Chemistry 20, 2708 (1955)

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit (abgeschl. im Juli 1961) erhielten wir Kenntnis von einer vorläufigen Mitteilung von K. MISLOW, S. HYDEN und H. SCHAEFER [20] über eine Synthese des neungliedrigen Ringsystems XXIV. Die Autoren gingen aus von der Biphenyl-2,2'-diessigsäure (XVIa), deren polymorphe Formen mit den Schmpp. 152-153° bzw. 174-175° sie ebenfalls erwähnen, und führten sie nach Arndt-Eistert in die homologe Biphenyl-2,2'-dipropionsäure (XXVIIIa) vom Schmp. 160-161° über, die sie aber auch durch stufenweisen Aufbau nach Art der Kolbe-Synthese erhielten, weil diese Methode zur Darstellung größerer Mengen günstiger war. Die kurzgefaßte Beschreibung enthält keine Arbeitsvorschriften und Ausbeuteangaben.

Die Autoren reduzierten den Diäthylester von XVIa mit Lithiumalanat zum Diol XVII vom Schmp. 88-89°; wir fanden einen Schmp. von 89,5-90,5°. Das Dibromid XVIII vom Schmp. 48-49,5° - wir fanden einen Schmp. von 48° - stellten sie dar aus XVII mit Phosphortribromid in Benzol und setzten es mit Natriumcyanid zum Dinitril XXVII um, das durch saure Verseifung die Biphenyl-2,2'-dipropionsäure (XXVIIIa) ergab.



XVIII XXVII XXVIII a: R = H

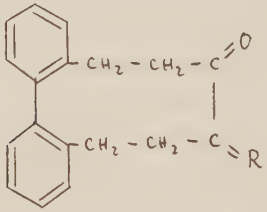
XXVIII b: R = CH_3

Der Ester XXVIIIb - den die Autoren in zwei polymorphen Formen mit den Schmpp. 61-62° und 74,5-75,5° erhielten - wurde mit Natrium in Xylol zum Acyloin reduziert, das mit Wismutoxyd zu XXIXa oxydiert wurde. Durch Behandeln des

---

20) Tetrahedron Letters Nr. 12, pp. 410-413, 1961 (eingegangen am 15. Juni 1961, erschienen im August 1961)

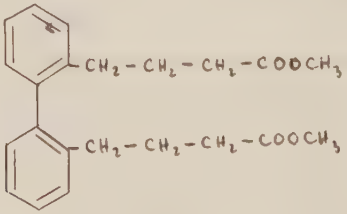
p-Toluolsulfonylhydrazons von XXIXa mit Basen entstand das Diazoketon XXIXb, das sowohl thermisch als auch photochemisch zu XXIV vom Schmp. 137-138,5° umgelagert wurde. Unsere Säure sintert ab 250° und zersetzt sich oberhalb 280°.



XXIX a: R = O

XXIX b: R = N_2

Mit dem inzwischen rein erhaltenen Dibromid XVIII vom Schmp. 48° führten wir nun auch die Malonester-Synthese durch. Wir arbeiteten ebenfalls in Xylol und erhitzten 72 Stdn. unter Rückfluß. Das Kondensationsprodukt ließ sich wegen des tieferen Siedepunktes des Dibromids besser reinigen als im Falle des Dijodids. Das erhaltene 2,2′-Bis-[γ,γ′-dicarbäthoxy-propyl]-biphenyl (XIXa) wurde mit äthanolischer Kalilauge verseift, doch konnte die entsprechende Tetracarbonsäure XIXb nicht kristallin und rein erhalten werden. Das entstandene Harz wurde sofort decarboxyliert. Die Reinigung der gebildeten, ebenfalls harzigen Dicarbonsäure XX erfolgte durch Veresterung mit Diazomethan, wobei der Biphenyl-2,2′-dibuttersäure-dimethylester (XXX) entstand, der durch Hochvakuumdestillation als fast farbloses Öl erhalten wurde.

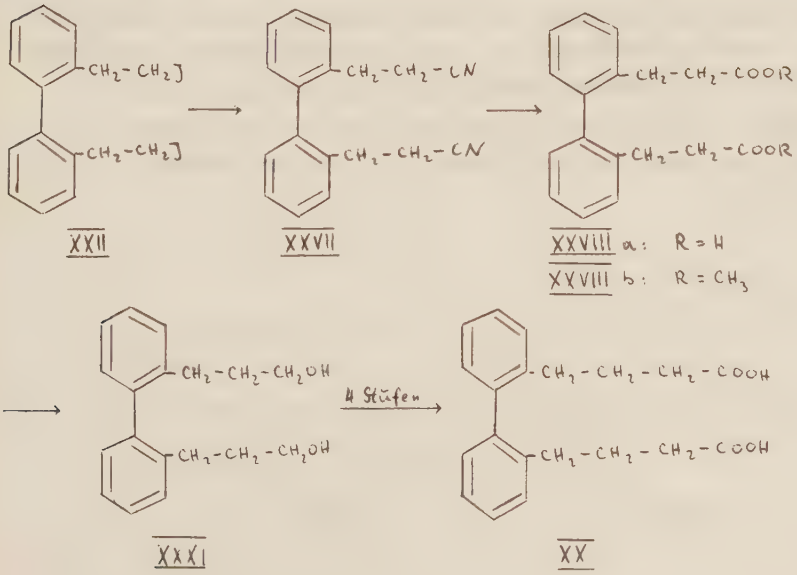


XXX

XXX läßt sich leicht durch Verseifen mit methanolischer Kalilauge in die kristallisierte Biphenyl-2,2′-dibuttersäure (XX) überführen, die nach dem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure bei 168° schmilzt.

Für den zweifachen Ringschluß zum Diketon VIII wurde XX in wasserfreier Flußsäure gelöst und die Lösung zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung erhielten wir eine feste Substanz, die sich nach dem Umkristallisieren aus n-Butanol als die gesuchte Verbindung erwies. Die beiden Carbonylgruppen wurden durch die Bildung eines Dioxims und eines Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazons charakterisiert.

Dieser Weg zum Diketon VIII erlaubte aber nicht die Darstellung größerer Mengen desselben und so suchten wir einen anderen zu der zum Ringschluß benötigten Biphenyl-2,2′-dibuttersäure (XX). Wir stellten sie nun auf folgende Weise dar, indem wir von dem jetzt leicht zugänglichen Dijodid XXII ausgingen:

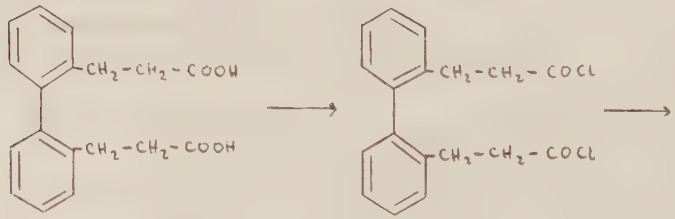


XXII XXVII XXVIII a: R = H XXVIII b: R = CH_3 XXXI XX

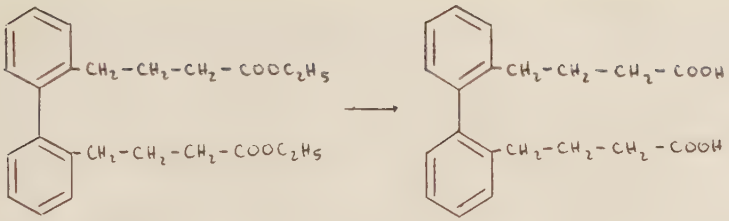
Durch Erhitzen des Dijodids XXII mit Kaliumcyanid in wässrigem Acaton war - im Gegensatz zur Darstellung des 2,2'-Bis-cyanomethyl-biphenyls - keine Umsetzung zu erzielen. Fast quantitative Ausbeuten an 2,2'-Bis-[ß-cyanoäthyl]-biphenyl (XXVII) erhielten wir dagegen beim Arbeiten in wässrigem Äthanol. Nur konnte das Dinitril nicht ganz rein dargestellt werden, da es trotz vieler Versuche nicht zur Kristallisation zu bringen war und sich bei der Hochvakuumdestillation bei 190°/0,05 mm zum Teil zersetzte. Doch war das Rohprodukt genügend rein, um es gleich verseifen zu können. K. MISLOW und Mitarbeiter [20] erhielten das Dinitril in kristalliner Form vom Schmp. 51-52°.

Aus der so gewonnenen reinen Biphenyl-2,2'-dipropionsäure (XXVIIIa) vom Schmp. 157-158° erhielten wir über den Dimethylester XXVIIIb vom Schmp. 76,5° durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das Diol XXXI. Dieses wurde in vier Stufen in die Biphenyl-2,2'-dibuttersäure (XX) übergeführt. Wir erhielten diese aber nur in geringer Ausbeute, da die entsprechenden Zwischenstufen Ditosylat, Dijodid und Dinitril - auf gleiche Weise dargestellt wie die vorher beschriebenen niedrigeren Homologen - als undestillierbare zähe Öle anfielen und nicht gereinigt werden konnten.

Bessere Ergebnisse brachte die Anwendung der Arndt-Eistert-Synthese auf die Biphenyl-2,2'-dipropionsäure (XXVIIIa).



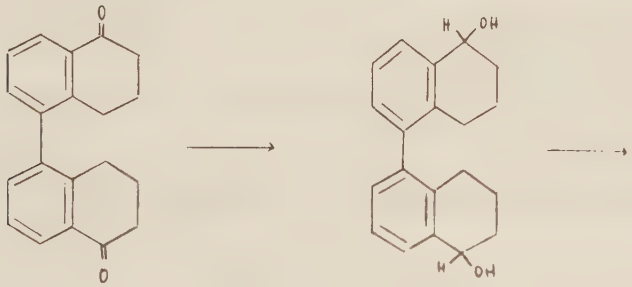
XXVIII a XXXII



XXXIII XX

Das Säurechlorid XXXII erhielten wir durch Übergießen von XXVIIIa mit Thionylchlorid, wobei sich ohne Erwärmen eine klare Lösung bildete. Das Rohprodukt konnte direkt weiter umgesetzt werden; die Ausbeuten wurden aber erheblich besser, wenn vorher destilliert wurde, obwohl sich dabei ein beträchtlicher Teil zersetzte. Das erhaltene Säurechlorid XXXII setzten wir mit Diazomethan in Äther zum entsprechenden Diazoketon um, das gleich in Äthanol mit frisch gefälltem Silberoxyd umgelagert wurde; über den so gebildeten Diäthylester XXXIII war die Biphenyl-2,2'-dibuttersäure durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge gut zugänglich.

Zum Strukturbeweis des Diketons VIII führten wir es auf folgendem Wege in das bekannte 1,1'-Binaphthyl (XXXVI) über:



VIII XXXIV

XXXV XXXVI

Die Reduktion der beiden Carbonylgruppen mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran verlief glatt. Die Dehydratisierung des Diols XXXIV erreichten wir durch Erhitzen mit $KHSO_4$. Bei der Dehydrierung mit Palladium/Kohle bei etwa 300° entstand aber nicht nur das gewünschte 1,1'-Binaphthyl, sondern wahrscheinlich auch Perylen (II). Dies konnte daraus geschlossen werden, daß nach dem Chromatographieren der benzolischen Lösung des rotbraunen Produktes an Al_2O_3 die erhaltenen Kristalle noch gelbgrün gefärbt waren und sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösten. Die Bildung von Perylen als Nebenprodukt war nach der Arbeit von M. ORCHIN und R. A. FRIEDEL [21] auch zu erwarten. Sie erhielten beim Dehydrieren von 1,1'-Binaphthyl mit Palladium/Kohle bei 490° 10 % Perylen.
Das durch Umkristallisieren aus Methanol farblos erhaltene 1,1'-Binaphthyl löst sich farblos in warmer konz. Schwefelsäure. Es schmilzt bei 145°, nach dem Erstarrenlassen und nochmaligem Erhitzen bei 159°. Die oben erwähnten Autoren fanden 145-147° bzw. 159,5-160,5°.

Nun versuchten wir die Umsetzung des 5,5'-Dioxo-5,6,7,8,5',6',7',8'-octahydro-binaphthyls-(1,1') (VIII) mit α-Naphthyllithium. Nach einer allgemeinen Gegenüberstellung der Reaktionsfähigkeit der Magnesyl- und Lithiumverbindungen von

---

21) J. Amer. chem. Soc. 68, 573 (1946)

F. RUNGE [22] war eine gegenüber α-Naphthyl-magnesiumbromid erhöhte Reaktionsbereitschaft des α-Naphthyl-lithiums zu erwarten. Dies wurde von E. BUCHTA, H. VATES und H. KNOPP [7] bestätigt, die Dekalin-dion-(1,5) zwar mit α-Naphthyl-lithium umsetzen konnten, mit der entsprechenden Grignard-Verbindung aber zu keinem brauchbaren Ergebnis kamen.

Die lithiumorganische Verbindung stellten wir her aus α-Brom-naphthalin und kleingeschnittenem Lithium in Äther. Um stets einen Überschuß an α-Naphthyl-lithium vorliegen zu haben, ließen wir zu dieser Lösung eine sehr verdünnte Lösung von VIII in Benzol unter starkem Rühren und Sieden zutropfen. Bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches trat eine stark gelbgrüne Fluoreszenz auf durch das anwesende Perylen (II), das nach H. GILMAN und C. G. BRANNEN [23] bei der Herstellung von α-Naphthyl-lithium bis zu 3 % entsteht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb eine amorphe braune Masse zurück, die sich ziemlich leicht in Äther löste, aber nicht zur Kristallisation zu bringen war. Erst nachdem durch kurzes Erhitzen auf etwa 200° das Naphthalin entfernt worden war, wurde durch Digerieren mit Äther ein gelbgrünes Pulver erhalten. Wie sich aus den Analysenwerten des durch Umkristallisieren gereinigten Produktes ergab, lag hier das 5,5′-Bis-[α-naphthyl]-7,8,7′,8′-tetrahydro-binaphthyl-(1,1′) (X) vor; durch das Erhitzen war also zugleich aus dem Diol IX Wasser abgespalten worden, was wegen der Stellung der OH-Gruppen an tertiären C-Atomen auch leicht eintreten mußte.

Die Dehydrierung von X zum 5,5′-Bis-[α-naphthyl]-binaphthyl-(1,1′) (XI) erreichten wir durch Erhitzen mit Palladium/Kohle auf 320°. Um wegen des hohen Schmelzpunktes

---

22) "Organo-Metallverbindungen", Wissensch. Verlagsges. m.b.H. Stuttgart 1949, S. 136 ff.

23) J. Amer. chem. Soc. 71, 657 (1949)

von 392° nicht zu hoch erhitzen zu müssen und dadurch Verluste durch Verkohlung zu erleiden, lösten wir X in einer Schmelze von Pyren und hatten so eine homogene flüssige Phase vorliegen. Die Abtrennung des Pyrens konnte nach beendeter Reaktion leicht mit Äther erfolgen, in dem es gut löslich ist. Etwa nicht dehydrierte Substanz wurde durch Auskochen mit Xylol entfernt. Durch mehrfaches Sublimieren und Umkristallisieren aus viel 1,2,4-Trichlorbenzol erhielten wir so das reine, farblose 5,5'-Bis-[α-naphthyl]-binaphthyl-(1,1') (XI), das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. In warmer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe.

B. EXPERIMENTELLER TEIL [+)]

1,2,3,4,1',2',3',4'-Octahydro-binaphthyl-(1,1') (XV)

10,5 g 3,4,3',4'-Tetrahydro-binaphthyl-(1,1') (XIV) werden in 80 ccm Tetrahydrofuran gelöst und in eine Hydrierapparatur gegeben. Nach Zugabe von 1 g $Pd/SrCO_3$-Katalysator [24)] wird unter Schütteln hydriert; nach etwa 3 Stdn. ist die Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff beendet. Es wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel bei 40° im Wasserbad i.V. entfernt. Das verbleibende, gelblich gefärbte viskose Öl wird der Hochvakuumdestillation unterworfen. $Sdp._{0,1}$ 164-165°; Ausb. 9,4 g (89 % d.Th.).

Bei mehrtägigem Stehenlassen tritt Kristallisation ein; nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 82° (Lit. [10)]: 83°).

5,280 mg Subst. 17,770 mg CO_2 1,558 mg H_2O

$C_{22}H_{22}$ (262,4) Ber. C 91,55 H 8,45
Gef. " 91,85 " 8,25

+) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert

24) Enthält ca. 2 % Pd; dargestellt nach R. B. WOODWARD u. Mitarbb., J.Amer. chem. Soc. 74, 4238 (1952)

Chromsäure-Oxydation des
1,2,3,4,1',2',3',4'-Octahydro-binaphthyl-(1,1') (XV)

Zu einer Lösung von 5 g XV in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man unter Eiskühlung und Schütteln eine Lösung von 5 g CrO_3 in 25 ccm Acetanhydrid langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird der Äther abgezogen und der Rückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Das bis 205°/0,1 Torr aufgefangene Destillat verdünnt man mit Athanol und versetzt mit einer äthanolischen 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung. Es entsteht eine dicke rote Fällung von α-Tetralon-2,4-dinitro-phenylhydrazon, das abgenutscht und getrocknet wird. Schmp. 254° nach dem Umkristallisieren aus Dioxan/Äthanol (1:1); Ausb. 4,6 g entspr. 2 g α-Tetralon (37 % d.Th.)

4,942 mg Subst. 10,650 mg CO_2 2,010 mg H_2O
2,904 mg Subst. 0,464 ccm N_2 29°/726 mm

$C_{16}H_{14}N_4O_4$ (326,3)	Ber.	C	58,89	H	4,32	N	17,17
	Gef.	"	58,82	"	4,55	"	17,26

Der Destillationsrückstand wird in Äthanol gelöst und ebenfalls mit einer äthanolischen 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt. Die entstehende Fällung wird abgesaugt und viermal aus Pyridin/Äthanol (1:1) umkristallisiert. Schmp. 222-225°.

4,915 mg Subst. 12,340 mg CO_2 2,110 mg H_2O
2,823 mg Subst. 0,346 ccm N_2 25°/730 mm

$C_{26}H_{24}N_4O_4$ (456,4)	Ber.	C	68,41	H	5,30	N	12,27
	Gef.	"	68,53	"	4,81	"	12,82

Biphenyl-2,2'-diessigsäure (XVIa)

In einem 1-l - Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 50 g 2,2'-Bis-cyanomethyl-biphenyl mit 500 ccm konz. Salzsäure und 350 ccm Eisessig 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Dinitril löst sich beim Erreichen der Wasserbadtemperatur vollständig auf. Die heiße Lösung wird unter Rühren in 1,5 l warmes Wasser gegossen; die Säure fällt beim Abkühlen schön kristallin aus. Nach dem Umkristallisieren aus 10-proz. Essigsäure - evtl. unter Zusatz von Tierkohle - erhält man farblose Kristalle, die nach vorherigem Sintern bei 173° schmelzen; Ausb. 52 g (92 % d.Th.).

4,862 mg Subst. 12,685 mg CO_2 2,350 mg H_2O

$C_{16}H_{14}O_4$ (270,3) Ber. C 71,10 H 5,22
Gef. " 71,22 " 5,34

Biphenyl-2,2'-diessigsäure-dimethylester (XVIb)

In einem 500-ccm-Rundkolben werden 50 g XVIa in 250 ccm absol. Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 ccm konz. Schwefelsäure 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Methanol auf dem Wasserbad zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Durch Schütteln mit 10-proz. Na_2CO_3-Lösung wird die unveresterte Säure aus der ätherischen Lösung entfernt, diese zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende ölige Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Der Ester geht fast ohne Vorlauf über und es verbleibt nur wenig Rückstand. Sdp.$_{0,04}$ 160-162°; Ausb. 47 g (86 % d.Th.).

5,053 mg Subst. 13,440 mg CO_2 2,780 mg H_2O

$C_{18}H_{18}O_4$ (298,3) Ber. C 72,46 H 6,08
Gef. " 72,58 " 6,16

2,2'-Bis-[ß-hydroxyäthyl]-biphenyl (XVII)

In einen 2-l - Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 250 ccm absol. Äther vorgelegt, dazu unter Rühren 16 g gepulvertes $LiAlH_4$ portionsweise gegeben und mit weiteren 250 ccm absol. Äther nachgespült. Nun läßt man die Lösung von 100 g XVIb in 700 ccm absol. Äther in dem Maße zutropfen, daß der Äther nicht zu stark siedet. Die Zugabe ist nach etwa 2 Stdn. beendet; man erwärmt noch 1 Stde. unter Rückfluß und kühlt dann mit Eis/Kochsalz. Die Zersetzung wird sehr vorsichtig durch tropfenweise, aufeinanderfolgende Zugabe von 16 ccm Wasser, 16 ccm 15-proz. Natronlauge und 48 ccm Wasser vorgenommen. Die Hydroxyde scheiden sich so in fester Form ab und werden abgenutscht. Das Diol bleibt im Äther gelöst, der nach dem Trocknen über Na_2SO_4 abdestilliert wird. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen kristallin. Aus Benzol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 89,5-90,5°; Ausb. 76 g (94 % d.Th.).

4,862 mg Subst. 14,160 mg CO_2 3,310 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ (242,3) Ber. C 79,31 H 7,49
Gef. " 79,46 " 7,62

2,2'-Bis-[ß-bromäthyl]-biphenyl (XVIII)

In einem 1-l - Dreihalskolben werden zu 400 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure unter Rühren 50 ccm konz. Schwefelsäure so zugetropft, daß die Temperatur nicht über Raumtemperatur ansteigt. Dann gibt man portionsweise 48 g gepulvertes XVII hinzu, erwärmt innerhalb 30 Min. im Ölbad auf 160° und hält 1 Stde. bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird das als dunkelbraunes Öl auf der Säure schwimmende Dibromid in Benzol aufgenommen und die saure Phase einmal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit verd. $NaHCO_3$-Lösung und Wasser je zweimal gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert, wobei sich etwas Bromwasserstoff abspaltet.

Man erhält ein schwach gelbliches Öl vom Sdp.$_{0,05}$ 165-167° bzw. Sdp.$_{0,2}$ 188-190°, das beim Stehenlassen im Kühlschrank nach einigen Wochen kristallisiert. Aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 48° (Lit.[20]: 48-49,5°); Ausb. 55 g (75 % d.Th.).

4,848 mg Subst. 9,310 mg CO_2 1,960 mg H_2O
10,171 mg Subst. 10,220 mg AgBr

$C_{16}H_{16}Br_2$ (368,1)	Ber.	C	52,20	H	4,38	Br	43,42
	Gef.	"	52,48	"	4,53	"	42,76

2,2'-Bis-[ß-hydroxyäthyl]-biphenyl-ditosylat (XXI)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden in 250 ccm trockenem Pyridin 120 g p-Toluolsulfochlorid gelöst. Unter Rühren und Außenkühlung mit Eis/Kochsalz läßt man eine Lösung von 75 g XVII in 400 ccm trockenem Pyridin zutropfen. Das Reaktionsgemisch bleibt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und wird anschließend auf ein Gemisch aus 250 ccm konz. Schwefelsäure und 1 kg Eis in einem 3-l-Becherglas gegossen. Es scheidet sich auf der Oberfläche ein hellrotbraunes Öl ab, das allmählich halbfest wird. Es wird abgenutscht und an der Luft getrocknet. Man kristallisiert aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält farblose Kristalle vom Schmp. 109°. Ausb. 125 g (68 % d.Th.).

4,491 mg Subst. 10,805 mg CO_2 2,290 mg H_2O
10,104 mg Subst. 8,570 mg $BaSO_4$

$C_{30}H_{30}O_6S_2$ (550,5)	Ber.	C	65,49	H	5,49	S	11,62
	Gef.	"	65,65	"	5,71	"	11,65

2,2'-Bis-[ß-jodäthyl]-biphenyl (XXII)

36 g NaJ und 45 g XXI werden in einem 1-l-Rundkolben in 550 ccm trockenem Aceton in der Kälte gelöst. Schon vor dem Erwärmen trübt sich die Lösung durch das ausfallende Natriumsalz der p-Toluolsulfosäure. Die Lösung wird auf dem Wasserbad 5 Stdn. unter Rückfluß und häufigem Umschütteln erhitzt;

der Kolbeninhalt verwandelt sich dabei in einen gelbbraunen Brei. Etwa 300 ccm des Acetons werden abdestilliert und der Rückstand in 1 l Wasser gegossen, dem etwas Natriumthiosulfat zugesetzt ist. Man läßt einige Stunden stehen, saugt die schwach gelblichen Kristalle ab und kristallisiert aus etwa 300 ccm 95-proz. Äthanol um. Die schönen, farblosen Kristalle schmelzen bei 93 - 94°. Ausb. 35 g (92 % d.Th.).

4,777 mg Subst. 7,345 mg CO_2 1,480 mg H_2O
9,839 mg Subst. 9,940 mg AgJ

$C_{16}H_{16}J_2$ (462,1) Ber. C 41,58 H 3,49 J 54,92
Gef. " 41,96 " 3,47 " 54,60

4,5,6,7-Dibenzo-cyclonona-4,6-dien-dicarbonsäure-(1,1) (XXIII)

2,1 g Natrium werden in 120 ccm Xylol granuliert; nach dem Abkühlen werden 18 g Malonsäure-diäthylester zugegeben und das Ganze im Ölbad auf 150° erhitzt. Nach 30 Min. wird eine Lösung von 19 g XXII in 100 ccm Xylol zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, versetzt zuerst mit Wasser, dann mit Äther und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Schicht wird noch einmal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Dann wird das Lösungsmittel i.V. abgezogen und der Rückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Das nach einem Vorlauf von Malonester und unverändertem Dijodid XXII übergehende Öl vom Sdp.$_{0,15-0,2}$ 205-225° enthält ebenfalls noch ziemlich viel Dijodid und läßt sich auch durch wiederholtes Destillieren nicht rein erhalten, sondern zersetzt sich z.Tl. unter Dunkelfärbung. Die erhaltene Menge (12 g) wird nun mit methanolischer Kalilauge, die durch Lösen von 12 g Ätzkali in 150 ccm Methanol hergestellt wird, durch fünfstündiges Kochen unter Rückfluß verseift. Das im Ester noch enthaltene Dijodid XXII wird dabei wieder in das Diol XVII übergeführt, welches abfiltriert wird, nachdem das Methanol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt

wurde. Die wässrige Lösung des Dikaliumsalzes wird in verdünnte Salzsäure eingetropft, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet. Durch Anreiben mit Äther/Petroläther (1:1) lassen sich wenig farblose Kristalle gewinnen, die nach dem Umkristallisieren aus 30-proz. Essigsäure (im Wasserbad) bei 139-142° schmelzen.

4,693 mg Subst. 12,625 mg CO_2 2,530 mg H_2O

$C_{19}H_{18}O_4$ (311,3) Ber. C 73,30 H 6,15
Gef. " 73,41 " 6,04

4,5,6,7-Dibenzo-cyclonona-4,6-dien-carbonsäure-(1) (XXIV)

Die oben erhaltene, feste Dicarbonsäure XXIII wird im Ölbad 30 Min. auf 180° erhitzt; danach ist die CO_2-Entwicklung beendet. Nach dem Erkalten wird das hellbraune, harzartige, feste Produkt in warmer Na_2CO_3-Lösung aufgenommen, filtriert und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Dann nimmt man die halbfeste Masse in Äther auf, wäscht zweimal mit wenig Wasser, trocknet mit Na_2SO_4, schüttelt mit etwas Tierkohle, filtriert und engt ein. Der Rückstand läßt sich aus Eisessig umkristallisieren, wenn man zu der siedenden Lösung tropfenweise bis zur Trübung Wasser gibt und die Trübung mit einem Tropfen Eisessig wieder zum Verschwinden bringt. Man erhält so farblose Kristalle, die ab 250° sintern und sich ab 280° unter Schwarzfärbung zersetzen.

4,770 mg Subst. 14,011 mg CO_2 3,069 mg H_2O

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,3) Ber. C 81,17 H 6,81
Gef. " 80,16 " 7,20

2,2'-Bis-[γ,γ'-dicarbäthoxy-propyl]-biphenyl (XIXa)

6,25 g Natrium werden in 200 ccm Xylol granuliert und nach Zugabe von 75 g Malonsäure-diäthylester 30 Min. im Ölbad unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 45 g XVIII

in 600 ccm Xylol zugegeben und die Lösung in einem 1-l - Rundkolben 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, versetzt mit Wasser und trennt die organische Schicht ab. Die wässrige Phase wird mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Dann entfernt man die organischen Lösungsmittel i.V. und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Die Hauptfraktion - ein gelbes Öl - geht bei 225 - 250°/0,2 mm über. Ausb. 32,5 g (49 % d.Th.). Durch Redestillation wird eine Fraktion vom $Sdp._{0,05}$ 220-223° erhalten.

5,285 mg Subst. 13,355 mg CO_2 3,470 mg H_2O

$C_{30}H_{38}O_8$ (526,6) Ber. C 68,42 H 7,27
Gef. " 68,98 " 7,35

Biphenyl-2,2'-dibuttersäure-dimethylester (XXX)

32 g XIXa werden in 300 ccm 10-proz. äthanolischer Kalilauge gelöst und 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird das Äthanol zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und die Lösung filtriert. Durch Eintropfenlassen in verd. Salzsäure wird eine harzige Substanz erhalten, die wieder in Äther gelöst wird. Diese Lösung wird zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 zieht man den Äther i.V. ab. Es verbleibt ein sehr zähes Harz, das durch einstündiges Erhitzen im Ölbad auf 190° decarboxyliert wird. Ausb. 18 g (90 % d.Th., bezogen auf den Ester XIXa).
Die Gesamtmenge wird in 300 ccm Methanol gelöst und durch Zutropfen einer Lösung von Diazomethan [25] verestert. Die Temperatur wird durch Kühlen mit Eis/Kochsalz unterhalb 5° gehalten. Wenn die Stickstoff-Entwicklung beendet ist und

---

25) Hergestellt aus 30 g Nitrosomethylharnstoff und 90 ccm 40-proz. Kalilauge in 300 ccm Äther.

die Gelbfärbung bestehen bleibt, läßt man noch 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und destilliert dann die Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert und man erhält ein fast farbloses Öl vom Sdp.$_{0,08}$ 190-193°. Ausb. 8 g (37,5 % d.Th., bezogen auf den Ester XIXa).

5,004 mg Subst. 13,940 mg CO_2 3,020 mg H_2O

$C_{22}H_{26}O_4$ (354,4) Ber. C 74,54 H 7,39
Gef. " 76,04 " 6,76

Biphenyl-2,2'-dibuttersäure (XX)

7 g XXX werden in 200 ccm 5-proz. methanolischer Kalilauge 6 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Methanols wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und unter Eiskühlung in verd. Salzsäure eingetropft. Die salzsaure Phase wird von dem entstandenen gelblichen Öl dekantiert, das beim Anreiben mit wenig Äther kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure erhält man farblose Kristalle, die ab etwa 160° sintern und bei 168° schmelzen. Ausb. 5,3 g (82 % d.Th.).

4,767 mg Subst. 12,795 mg CO_2 2,960 mg H_2O

$C_{20}H_{22}O_4$ (326,4) Ber. C 73,60 H 6,79
Gef. " 73,27 " 6,95

5,5'-Dioxo-5,6,7,8,5',6',7',8'-octahydro-binaphthyl-(1,1') (VIII)

In einer 100 ccm Polyäthylenflasche werden 2 g XX in 70 ccm wasserfreier Flußsäure gelöst, wobei sofort Rotfärbung eintritt. Nach zweitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird die Flußsäure durch Abblasen mit Preßluft entfernt und der Rückstand mit 20-proz. K_2CO_3-Lösung behandelt. Der feste Rückstand wird zweimal aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert wobei man farblose Kristalle vom Schmp. 194° erhält. Ausb. 1,7 g (96 % d.Th.).

5,089 mg Subst. 15,425 mg CO_2 2,770 mg H_2O

$C_{20}H_{18}O_2$ (290,3) Ber. C 82,73 H 6,25
Gef. " 82,73 " 6,09

Dioxim von VIII

0,5 g VIII werden mit 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 4 g Ätzkali in 20 ccm 95-proz. Äthanol im Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das heiße Gemisch wird in 150 ccm Wasser gegossen, wobei sich das nicht umgesetzte Keton abscheidet. Die filtrierte Lösung wird bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt, wobei das Dioxim in feinen Kristallen ausfällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Butanol ergibt sich im zugeschmolzenen Rohr ein Schmp. von 277°.

4,917 mg Subst. 13,490 mg CO_2 2,820 mg H_2O

$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320,4) Ber. C 74,97 H 6,29
Gef. " 74,90 " 6,42

Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon von VIII

Eine Lösung von VIII in Äthanol wird mit dem gleichen Volumen schwefelsaurer äthanolischer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt. Man erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad und saugt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht mit Äthanol nach und kristallisiert zweimal aus Chinolin um. Das erhaltene dunkelrote Kristallpulver zersetzt sich oberhalb 320° unter Verkohlung.

4,137 mg Subst. 9,02 mg CO_2 1,59 mg H_2O
2,716 mg Subst. 0,425 ccm N_2 30°/732 mm

$C_{32}H_{26}N_8O_8$ (650,6) Ber. C 59,07 H 4,03 N 17,22
Gef. " 59,50 " 4,30 " 16,98

2,2'-Bis-[ß-cyanoäthyl]-biphenyl (XXVII) (roh)

In einen 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler gibt man 250 ccm 95-proz. Äthanol und 85 g XXII. Dann versetzt man mit der Lösung von 30 g Kaliumcyanid in 70 ccm Wasser und erwärmt das Ganze unter Rühren auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Nach etwa 1 Stde. hat sich eine klare olivgrüne Lösung gebildet. Nach insgesamt 5 Stdn. wird der Rückflußkühler durch einen Liebigkühler ersetzt und etwa 200 ccm Äthanol unter weiterem Rühren abdestilliert. Den dunklen Rückstand gießt man in etwa 500 ccm Wasser und äthert aus. Die ätherische Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers auf dem Wasserbad - gegen Ende unter leichtem Vakuum - verbleibt ein braunes Öl, das beim Abkühlen nicht kristallisiert. Im Hochvakuum läßt es sich unter teilweiser Zersetzung destillieren; $Sdp._{0,05}$ 188-192° (Lit.[20]: Schmp. 51-52°). Ausb. 47 g (96 % d. Th.) an Rohprodukt.

Biphenyl-2,2'-dipropionsäure (XXVIIIa)

47 g des rohen Dinitrils XXVII werden in einem 1-l-Rundkolben mit 300 ccm Eisessig und 300 ccm konz. Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, wobei sich das ölige Dinitril bald löst. Nach 6-stdg. Erhitzen gießt man die hellrote Lösung in 1 l kaltes Wasser. Die manchmal zuerst etwas ölig anfallende Säure XXVIIIa kristallisiert dann schnell aus. Nach dem Abkühlen - am besten nach dem Stehenlassen über Nacht - saugt man die gelblichen Kristalle ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Trockenschrank bei etwa 90°. Ausbeute an Rohprodukt 45 g (84 % d.Th.).
Durch Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure erhält man farblose Kristalle, die ab 145° sintern und bei 157-158° schmelzen (Lit.[20]: 160-161°).

4,948 mg Subst. 13,110 mg CO_2 2,750 mg H_2O

$C_{18}H_{18}O_4$ (298,3) Ber. C 72,46 H 6,08
Gef. " 72,29 " 6,22

Biphenyl-2,2'-dipropionsäure-dimethylester (XXVIIIb)

In einem 1-l-Rundkolben werden 140 g XXVIIIa in 800 ccm absol. Methanol gelöst und mit 15 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 8-stdg. Kochen unter Rückfluß wird das Methanol auf dem Wasserbad zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Durch Schütteln mit 10-proz. Na_2CO_3-Lösung entfernt man die unverestert gebliebene Säure aus der ätherischen Lösung, die noch zweimal mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 zieht man den Äther ab und destilliert den öligen Rückstand im Hochvakuum. Da manchmal schon während der Destillation Kristallisation eintritt, benutzt man dazu einen Schwertkolben.
$Sdp._{0,01}$ 150-154°; Ausb. 123 g (82 % d.Th.).

Durch Anreiben mit etwas Äther und Umkristallisieren aus Petroläther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 76,5° (Lit.[20]: 61-62° und 74,5-75,5°).

5,138 mg Subst.		13,915 mg CO_2		3,120 mg H_2O	
$C_{20}H_{22}O_4$ (326,4)	Ber.	C	73,60	H	6,79
	Gef.	"	73,93	"	6,80

Den Biphenyl-2,2'-dipropionsäure-diäthylester erhält man auf analoge Weise. $Sdp._{0,03}$ 171-172°.

4,880 mg Subst.		13,300 mg CO_2		3,210 mg H_2O	
$C_{22}H_{26}O_4$ (354,4)	Ber.	C	74,54	H	7,39
	Gef.	"	74,40	"	7,36

2,2'-Bis-[3-hydroxypropyl]-biphenyl (XXXI)

In einen 2-l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 250 ccm absol. Äther vorgelegt, dazu unter Rühren 15 g gepulvertes $LiAlH_4$ portionsweise gegeben und mit 200 ccm absol. Äther nachgespült. Nun läßt man die Lösung von 80 g XXVIIIb in 750 ccm absol. Äther innerhalb 1 1/2 Stdn. zutropfen. Der Äther wird dabei durch die Reaktionswärme in leichtem Sieden gehalten; man erwärmt noch 1 Stde. unter Rühren und kühlt dann mit Eis/Kochsalz. Dann wird sehr vorsichtig zersetzt durch tropfenweise, aufeinanderfolgende

Zugabe von 15 ccm Wasser, 15 ccm 15-proz. Natronlauge und 45 ccm Wasser. Die Hydroxyde scheiden sich so in fester Form ab und werden nach etwa 30 Min. abgenutscht. Das Diol bleibt im Äther gelöst, der nach dem Trocknen über Na_2SO_4 abdestilliert wird. Das zurückbleibende zähe Öl wird im Hochvakuum destilliert; nach wenigen Tropfen Vorlauf geht die Hauptfraktion bei 181-182°/0,01 mm über. Das in der Wärme wasserklare und nach dem Abkühlen milchigtrübe Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausb. 58 g (87,5 % d.Th.).

5,051 mg Subst. 14,815 mg CO_2 3,650 mg H_2O

$C_{18}H_{22}O_2$ (270,4) Ber. C 79,96 H 8,20
Gef. " 80,06 " 8,09

Biphenyl-2,2'-dibuttersäure (XX)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden in 65 ccm trockenem Pyridin 31 g p-Toluol-sulfochlorid gelöst. Unter Rühren und Außenkühlung mit Eis/Kochsalz läßt man die Lösung von 20 g XXXI in 100 ccm trockenem Pyridin zutropfen. Das Ganze bleibt 2-3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und wird anschließend auf ein Gemisch aus 70 ccm konz. Schwefelsäure und etwa 300 g Eis in einem 600-ccm-Becherglas gegossen. Es scheidet sich ein trübes, rötliches, zähes Öl ab, das auch beim Stehenlassen über Nacht nicht fest wird. Man schüttelt mit Chloroform aus, wäscht einmal mit verd. Schwefelsäure und zweimal mit Wasser und destilliert das Chloroform nach dem Trocknen über Na_2SO_4 ab. Der Rückstand läßt sich auch dann nicht zur Kristallisation bringen oder im Hochvakuum destillieren. Ausb. 40,5 g (95 % d.Th.). Das ganze rohe Ditosylat und 25 g Natriumjodid werden in 400 ccm trockenem Aceton in der Kälte gelöst. Die gelbe Lösung wird sofort trübe durch das ausfallende Natriumsalz der p-Toluolsulfosäure. Man erwärmt auf dem Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß; danach destilliert man etwa 300 ccm des Acetons ab und gießt den Rest in 500 ccm Wasser, in dem etwas

Natriumthiosulfat gelöst ist. Das sich abscheidende zähe Öl kristallisiert auch bei längerem Stehenlassen im Kühlschrank nicht. Man schüttelt daher mit Chloroform aus und wäscht die Lösung zweimal mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Chloroforms - zuletzt im Wasserstrahlvakuum - verbleibt ein gelber Rückstand, der gleich zum Dinitril weiter umgesetzt wird. Ausb. 32 g (93 % d.Th.).

Das ganze rohe Dijodid gibt man zusammen mit 80 ccm 95-proz. Äthanol und der Lösung von 10 g Kaliumcyanid in 25 ccm Wasser in einen 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler. Man erwärmt das Gemisch unter Rühren 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach kurzer Zeit hat sich eine klare, hellgrüne Lösung gebildet. Das Äthanol wird zum größten Teil unter weiterem Rühren abdestilliert und der Rückstand in 300 ccm Wasser gegossen. Das sich abscheidende Öl wird mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen, wobei 14,2 g (75 % d.Th.) Dinitril als brauner Rückstand erhalten werden.

In einem 500-ccm-Rundkolben gibt man zu dem rohen Dinitril 120 ccm konz. Salzsäure und 120 ccm Eisessig und erwarmt 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Danach gießt man die heiße Lösung in 600 ccm Wasser. Es scheidet sich langsam eine rotbraune, kristalline Masse aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man die Biphenyl-2,2'-dibuttersäure in farblosen Kristallen, die ab 158° sintern und bei 168° schmelzen. Ausb. 7 g (34,5 % d.Th., bezogen auf das Diol XXXI).

4,918 mg Subst. 13,030 mg CO_2 3,040 mg H_2O

$C_{20}H_{22}O_4$ (326,4) Ber. C 73,60 H 6,79
Gef. " 72,32 " 6,92

Biphenyl-2,2'-dipropionsäure-dichlorid (XXXII)

In einem 250-ccm-Rundkolben übergießt man 15 g XXVIIIa mit 100 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid, gibt 1-2 Tropfen Pyridin zu und läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen. Es bildet sich eine klare, gelbrote Lösung, die man noch 1 Stde. auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt. Danach zieht man das überschüssige Thionylchlorid bei 40° im Wasserstrahlvakuum ab und gibt noch zweimal 5 ccm absol. Benzol zu, um das Thionylchlorid restlos zu entfernen. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert, wobei in geringem Maße HCl-Abspaltung eintritt. Bei 170-172°/0,03 mm geht das Säurechlorid als farblose, ölige Flüssigkeit über. Ausb. 11 g (66 % d.Th.).

5,018 mg Subst. 12,060 mg CO_2 2,170 mg H_2O
3,880 mg Subst. 0,790 mg Cl

$C_{18}H_{16}Cl_2O_2$ (335,2)	Ber.	C	64,49	H	4,81	Cl	21,15
	Gef.	"	65,55	"	4,84	"	20,37

Biphenyl-2,2'-dibuttersäure-diäthylester (XXXIII)

Eine aus 50 g Nitrosomethylharnstoff bereitete Diazomethanlösung in 500 ccm absol. Äther wird in einen 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter gegeben. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz läßt man eine gekühlte Lösung von 11 g XXXII in 100 ccm absol. Äther innerhalb 3 Stdn. unter gutem Rühren zutropfen. Man rührt noch einige Stunden weiter und läßt dann die ätherische Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Darauf zieht man den Äther bei 20° im Wasserstrahlvakuum ab. Es verbleibt ein zäher, hellbrauner Rückstand, der bei leichtem Erwärmen ziemlich starke Gasentwicklung zeigt. Ausb. 8 g (89 % d.Th.).
Das Diazoketon wird in 250 ccm absol. Äthanol gelöst und die Lösung auf 70-80° erwärmt. Im Verlauf von 3 Stdn. gibt man portionsweise 3 g frisch dargestelltes Silberoxyd zu. Nach dem Aufhören der Stickstoff-Entwicklung erwärmt man

weitere 4 Stdn. Dann gibt man zu der Lösung Tierkohle, kocht auf und filtriert. Das Äthanol wird abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert; farblose ölige Flüssigkeit vom $Sdp._{0,01}$ 170-174°. Ausb. 8,2 g (66 % d.Th., bezogen auf das Säurechlorid XXXII).

4,585 mg Subst. 12,700 mg CO_2 3,110 mg H_2O

$C_{24}H_{30}O_4$ (382,5) Ber. C 75,36 H 7,91
Gef. " 75,42 " 7,57

Biphenyl-2,2'-dibuttersäure (XX)

8,2 g XXXIII werden in 250 ccm 5-proz. methanolischer Kalilauge 6 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Darauf destilliert man das Methanol ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und filtriert. Das Filtrat tropft man unter Eiskühlung und Rühren in verd. Salzsäure, wobei sich die Säure XX in schwach gelblichen Kristallen abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man 6,2 g (89 % d.Th.); Schmp. 168°; Sintern ab 158°.

5,011 mg Subst. 13,445 mg CO_2 3,050 mg H_2O

$C_{22}H_{22}O_4$ (326,4) Ber. C 73,60 H 6,79
Gef. " 73,24 " 6,81

5,5'-Dihydroxy-5,6,7,8,5',6',7',8'-octahydro-binaphthyl-(1,1') (XXXIV)

In einen 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 ccm absol. Tetrahydrofuran vorgelegt und dazu 5 g gepulvertes $LiAlH_4$ gegeben. Man spült mit 50 ccm absol. Tetrahydrofuran nach und tropft eine Lösung von 3 g VIII in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran langsam unter Rühren und leichtem Erwärmen zu. Dann rührt man 1 Stde. unter Rückfluß, kühlt mit Eis und zersetzt tropfenweise, nacheinander mit 3 ccm Wasser, 3 ccm 15-proz. Natronlauge und 9 ccm Wasser;

die Hydroxyde saugt man nach 1 Stde. ab. Die organische Phase wird über $CaCl_2$ getrocknet und das Tetrahydrofuran abdestilliert, der Rückstand erstarrt glasig. Nach Zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose Kristalle, die ab 120° sintern und bei 170,5° schmelzen. Ausb. 2 g (66 % d.Th.).

4,554 mg Subst. 13,725 mg CO_2 3,110 mg H_2O

$C_{20}H_{22}O_2$ (294,4) Ber. C 81,60 H 7,53
Gef. " 82,25 " 7,65

7,8,7',8'-Tetrahydro-binaphthyl-(1,1') (XXXV)

2 g XXXIV werden mit 4 g entwässertem $KHSO_4$ fein verrieben und in ein dickwandiges Reagenzglas gegeben. Dieses taucht man in ein 260° heißes Ölbad, worauf heftige Reaktion eintritt, die nach 3 Min. beendet ist. Die erkaltete Masse wird zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus n-Butanol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man farblose Kristalle, die ab 135° zu einer harzartigen Masse zusammensintern. Ausb. 1,2 g (60 % d.Th.).

4,660 mg Subst. 15,935 mg CO_2 2,010 mg H_2O

$C_{20}H_{18}$ (258,3) Ber. C 92,98 H 7,02
Gef. " 93,28 " 7,23

1,1'-Binaphthyl (XXXVI)

1 g XXXV wird mit einer Spatelspitze 30-proz. Palladium/Kohle in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr 30 Min. im Salzbad auf 220° erhitzt. Man erhöht dann für 2 1/2 Stdn. die Temperatur auf 300-320°. Nach dem Abkühlen wird das Produkt in Äther aufgenommen und von der Kohle abfiltriert. Beim Eindampfen des Filtrats erhält man rotbraune Kristalle, die wieder in Benzol aufgenommen werden. Die Lösung chromatographiert man einmal an einer Säule mit neutr. Al_2O_3 "Woelm" (Akt. St. I) und eluiert mit Benzol, dem etwas Methanol zugesetzt wurde. Man fängt die erste farblose bis gelbe

Fraktion auf und dampft ein. Die erhaltenen gelben Kristalle werden zweimal bei 220°/0,2 mm sublimiert. Aus dem Sublimat erhält man nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 145°. Nach dem Abkühlen und nochmaligem Erwärmen liegt der Schmelzpunkt bei 159°. (Lit. [21] 145-147 bzw. 159,5-160,5°). Ausb. 0,4 g (40 % d.Th.).

4,680 mg Subst. 16,150 mg CO_2 2,580 mg H_2O

$C_{20}H_{14}$ (254,3) Ber. C 94,45 H 5,55
Gef. " 94,16 " 6,17

5,5'-Bis-[α-naphthyl]-7,8,7',8'-tetrahydro-binaphthyl-(1,1') (X)

0,7 g Lithium werden in linsengroße Stücke geschnitten und mit 10 g α-Bromnaphthalin in 40 ccm absol. Äther gerührt. Die Reaktion setzt langsam ein, die Lösung erwärmt sich dabei und muß gelegentlich leicht gekühlt werden. Nach etwa 1 Stde. hat sich das Lithium nahezu ganz aufgelöst. Anschliessend wird die tief rotviolette Lösung noch 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt und dann unter weiterem starken Rühren und Rückfluß eine Lösung von 5 g VIII in 100 ccm absol. Benzol innerhalb von 4 Stdn. zugetropft, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Man erhitzt weitere 3 Stdn. und nach dem Stehenlassen über Nacht nochmals einige Stunden. Nach dem Abkühlen zersetzt man mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Das ausgefallene gelbe Produkt geht dabei wieder in Lösung, die Farbe der organischen Phase schlägt über dunkelgrün nach hellbraun um. Man wäscht mit Wasser neutral, trocknet über $CaCl_2$ und destilliert die Lösungsmittel ab. Es bleibt eine amorphe, braune Masse zurück, die portionsweise in einem weiten Reagenzglas unter Rühren mit einem Thermometer über der freien Flamme etwa 2 Min. auf 190-200° erhitzt wird. Dadurch wird das Naphthalin entfernt und gleichzeitig Wasser abgespalten. Aus dem Rückstand erhält man nun durch Digerieren mit Äther ein gelbgrünes Pulver. Ausb. 2,6 g (30 % d.Th.).

Die Reinigung erfolgt durch Lösen in heißem Benzol und Zugabe der gleichen Menge heißen Ligroins. Beim Abkühlenlassen kristallisieren sehr langsam feine Kristalle aus. Nach zweimaligem derartigen Umkristallisieren erhält man ein farbloses Kristallpulver vom Schmp. 390-392°.

4,795 mg Subst. 16,535 mg CO_2 2,550 mg H_2O

$C_{40}H_{30}$ (510,6) Ber. C 94,08 H 5,92
Gef. " 94,13 " 5,95

5,5'-Bis-[α-naphthyl]-binaphthyl-(1,1') (XI)

600 mg X werden mit 1,5 g Pyren zusammengeschmolzen und im Salzbad 3 Stdn. auf 300-320° erhitzt. Dazu gibt man portionsweise etwas 30-proz. Palladium/Kohle. Die erkaltete Schmelze wird zerrieben, das Pyren mit Äther herausgelöst und der Rückstand dreimal mit Xylol ausgekocht. Die Entfernung der Palladium/Kohle erreicht man durch wiederholte Sublimation des verbleibenden Restes in einer Mikrosublimationsbirne bei 320 - 340° Salzbadtemperatur. Die gelbgrüne Farbe des Sublimats läßt sich dadurch nicht ganz entfernen; farblose Kristalle erhält man durch Lösen in möglichst wenig heißem 1,2,4-Trichlorbenzol und Zufügen der gleichen Menge heißen Ligroins. Schmp. 365 - 367° unter Braunfärbung.

4,849 mg Subst. 16,760 mg CO_2 2,270 mg H_2O

$C_{40}H_{26}$ (506,6) Ber. C 94,82 H 5,18
Gef. " 94,32 " 5,24

L e b e n s l a u f

Am 23. November 1932 wurde ich als zweites von vier Kindern des Drehers Gerhard Schmidt und seiner Ehefrau Herta, geb. Schneider, in Kirchen/Sieg geboren. Von 1939 an besuchte ich die Volksschule in Freusburg/Sieg und trat 1943 in das Neusprachliche Realgymnasium in Betzdorf/Sieg ein, das ich im März 1952 mit der Reifeprüfung verließ.

Im Sommersemester 1953 begann ich an der Phil.-Theol. Hochschule Bamberg das Studium der Chemie, das ich im Sommersemester 1955 an der Universität Erlangen fortsetzte. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im April 1955 in Bamberg ab, die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 18. Februar 1958 in Erlangen. Vom Juli 1958 bis Juli 1961 - mit längeren Unterbrechungen durch Werkarbeit und Krankheit - führte ich diese Arbeit aus.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN